



①⑨ **BUNDESREPUBLIK**
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Übersetzung der**
europäischen Patentschrift

⑧⑦ **EP 0 438 992 B1**

⑩ **DE 690 25 468 T 2**

⑥① Int. Cl.⁸:
C 22 C 38/58
C 22 C 30/00

②①	Deutsches Aktenzeichen:	690 25 468.7
⑧⑥	Europäisches Aktenzeichen:	90 850 403.8
⑧⑥	Europäischer Anmeldetag:	13. 12. 90
⑧⑦	Erstveröffentlichung durch das EPA:	31. 7. 91
⑧⑦	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	21. 2. 96
④⑦	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	4. 7. 96

DE 690 25 468 T 2

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
15.01.90 SE 9000129

⑦③ Patentinhaber:
Avesta Sheffield AB, Stockholm, SE

⑦④ Vertreter:
Raffay & Fleck, Patentanwälte, 20249 Hamburg

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL,
SE

⑦② Erfinder:
Stenvall, Peter, S-774 00 Avesta, SE; Liljas, Mats,
S-774 00 Avesta, SE; Wallen, Bengt, S-774 00 Avesta,
SE

⑥④ Austenitischer rostfreier Stahl

DE 690 25 468 T 2

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

TECHNISCHES GEBIET

Diese Erfindung betrifft einen austenitischen, rostfreien Stahl, der eine hohe Zugfestigkeit, eine hohe Schlag-Biegefestigkeit, eine gute Schweißbarkeit und einen hohen Korrosionswiderstand aufweist, insbesondere einen hohen Widerstand gegenüber Lochfraß und Spaltkorrosion.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Als der rostfreie, austenitische Stahl gemäß Qualität Avesta 254 SMOR, der etwas mehr als 6% Molybdän enthält (U.S. Patent Nr. 4,078,920), vor zehn Jahren im Markt eingeführt wurde, besaß er einen wichtigen technischen Vorteil, nämlich daß die Korrosion und die mechanischen Festigkeitsmerkmale beträchtlich im Vergleich zu hochlegierten Stählen verbessert wurde, die zu der Zeit existierten. Heutzutage sind ferritische und ferritisch-austenitische Stähle, die etwa den gleichen Korrosionswiderstand wie die Qualität Avesta 254 SMOR besitzen, ebenfalls kommerziell erhältlich.

Ein Weg zur Verbesserung des Korrosionswiderstandes eines austenitischen, rostfreien Stahls liegt darin, Stickstoff in der Legierungszusammensetzung einzuschließen, wie es in der FR-A-2,339,679 offenbart ist, die eine austenitische, rostfreie Stahllegierung nahelegt, die 0,06 bis 0,25% Stickstoff enthält und eine Versuchsprobe erwähnt, die 0,311% Stickstoff enthält. Stickstoff ist auch in der oben erwähnten Stahlqualität Avesta 254 SMOR verwendet worden, die etwas mehr als 0,2 % Stickstoff enthält. Es ist eben-

falls bekannt, daß die Löslichkeit von Stickstoff weiter gesteigert werden kann, falls der Gehalt von Mangan oder Chrom in der Stahlzusammensetzung erhöht wird.

Es gibt jedoch viele Anwendungsbereiche, wo die besten, heutzutage erhältlichen, rostfreien Stähle unzureichenden Korrosionswiderstand besitzen. Dieses tritt insbesondere bei der Verwendung korrosiver Chloridlösungen auf, wo das Risiko von Lochfraß und Spaltkorrosion betont wird, und ferner bei der Verwendung starker Säuren. Für solche Anwendungszwecke ist es deshalb notwendig, äußerst teure Materialien, wie z.B. Legierungen auf Nickelbasis, einzusetzen. Deshalb besteht ein Bedarf an einem Material, das preiswerter als Legierungen auf Nickelbasis ist, jedoch einen Korrosionswiderstand besitzt und insbesondere einen Lochfraß und Spaltkorrosionswiderstand, der mindestens beim Niveau des Korrosionswiderstandes der Legierungen auf Nickelbasis liegt.

Um den verbesserten Korrosionswiderstand zu erreichen,, der für Leitungen, Apparate und andere Vorrichtungen wünschenswert ist, die z.B. in der Off-Shore-Industrie und für Wärmeaustauscher und Kondensatoren verwendet werden, ist es erforderlich, daß die Gesamtmenge derjenigen Legierungselemente, die den Korrosionswiderstand verbessern, beträchtlich im Vergleich zu dem hochlegierten austenitischen, rostfreien Stahl erhöht werden, der heutzutage existiert, z.B. der Qualitätstyp Avesta 254 SMO^R. Die hohen Gehalte an Chrom und Molybdän, die äußerst wichtige Legierungselemente in diesem Zusammenhang darstellen, erhöhen jedoch die Anfälligkeit der Stähle hinsichtlich Ausscheidung intermetallischer Phasen. Falls die Ausscheidungsanfälligkeit verstärkt ist, kann dieses jedoch Probleme bei der Herstellung der Stähle und ebenfalls in Verbindung mit dem Schweißen aufwerfen und kann ferner den Korrosionswiderstand beeinträchtigen.

Ein Mittel zum Verringern oder Vermeiden des Ausscheidens intermetallischer Phasen liegt darin, den Stahl mit einem hohen Gehalt an Stickstoff zu legieren. Zur gleichen Zeit kann Stickstoff den Widerstand gegenüber Lochfraß und Spaltkorrosion des Stahls verbessern. Chrom besitzt jedoch eine hohe Affinität für Stickstoff und bildet leicht Chromnitride, wenn die Gehalte an Chrom und Stickstoff zu hoch sind, was ein weiteres Problem im Zusammenhang mit diesen Stählen erzeugt. Um einen hohen Stickstoffgehalt in austenitischen, rostfreien Stählen zu erzielen, ist es ferner notwendig, daß die Löslichkeit von Stickstoff in der geschmolzenen Phase des Stahls ausreichend hoch ist. Eine verbesserte Stickstofflöslichkeit in der geschmolzenen Phase kann durch erhöhte Gehalte an Chrom und Mangan erzielt werden. Hohe Mengen an Chrom können jedoch Anlaß zur Bildung von Chromnitriden geben, wie oben erwähnt wurde. Bisher sind äußerst hohe Manganismengen dem Stahl häufig hinzugefügt worden, d.h. mehr als 6 % Mangan, um die Stickstofflöslichkeit des Stahls zu erhöhen, so daß Stickstoffgehalte erzielt werden können, die 0,4% überschreiten. Solche hohen Mangangehalte, wie 6 %, können jedoch wiederum gewisse Probleme bereiten. So können sie die Entkohlung von Stahl schwieriger machen und ferner die Ausfütterung des Stahlkonverters abnutzen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, einen schweißbaren, austenitischen, rostfreien Stahl zu schaffen, der eine hohe Zugfestigkeit, eine hohe Schlag-Biegefestigkeit und einen Widerstand gegenüber Lochfraß und Spaltkorrosion besitzt, der mit einigen der gegenwärtigen Legierungen auf Nickelbasis vergleichbar ist.

Insbesondere zielt die Erfindung darauf ab, einen Stahl vorzusehen, der vorteilhafterweise, z.B. in den folgenden Bereichen, verwendet werden kann:

- in der Off-Shore-Industrie (Seewasser, saure Öle und Gase)
- für Wärmeaustauscher und Kondensatoren (Seewasser)
- für Entsalzungsanlagen (Salzwasser)
- für Rauch- bzw. Abgasreinigungsausrüstungen (Chlorid enthaltende Säuren)
- für Rauch oder Abgas enthaltende Kondensierungsgeräte (starke Säuren)
- für Anlagen zur Herstellung von Schwefel- oder Phosphorsäure
- für Rohre und Apparate zur Öl- und Gasherstellung (saure Öle und Gas)
- für Apparate und Rohre in Cellulose-Bleichenanlagen und Chloratherstellungsanlagen (Chloride enthaltend, oxidierende Säuren bzw. Lösungen)
- für Tanker und Benzin transportierende Lastwagen (sämtliche Arten von Chemikalien).

Es hat sich nunmehr herausgestellt, daß erfindungsgemäß Stickstoffgehalte, die 0,4% überschreiten, mit bedeutend geringeren Mangangehalten erzielt werden können. Es hat sich ferner herausgestellt, daß Mangan den Korrosionswiderstand von Stahl verringert. Vorteilhafterweise ist es deshalb ferner ein besonderer Zweck der Erfindung, eine Legierungszusammensetzung von Stahl vorzusehen, die den gewünschten hohen Stickstoffgehalt erzielt, zusammen mit einem vergleichsweise moderaten Gehalt an Mangan im Stahl.

Der Stahl der vorliegenden Erfindung umfaßt deshalb in Gew% folgendes:

max 0.08 C

max 1.0 Si

mehr als 0.5, jedoch weniger als 6 Mn

mehr als 19, jedoch nicht mehr als 28 Cr

mehr als 17, jedoch nicht mehr als 25 Ni

mehr als 7, jedoch nicht mehr als 10 Mo

0.4 - 0.7 N

von Spuren bis zu 2 Cu

0 - 0.2 Ce,

wahlweise bis zu 0.005% B,

von jedem wahlweise bis zu 0.01 Ca, Mg, Al,

wobei das Gesamte von $\% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 30 \times \% \text{N} > 60$

beträgt, und der Rest Eisen und zufällige Unreinheiten in normalen Mengen sind.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Neben den erwähnten, legierungsbildenden Elementen kann der Stahl ferner andere Elemente in geringen Mengen enthalten, unter der Voraussetzung, daß diese Elemente die gewünschten Merkmale des Stahls, die oben erwähnt worden sind, nicht beeinträchtigen. Z.B. kann der Stahl Bor in einer Menge bis zu 0,005% zum Zweck der weiteren Steigerung der Heißbearbeitbarkeit des Stahls enthalten. Falls der Stahl Cer enthält, enthält er normalerweise ferner andere Seltenerdmetalle, da diese Elemente Cer umfassen und normalerweise in Form des Mischmetalls geliefert werden. Ferner können ebenfalls Kalzium, Magnesium oder Aluminium dem Stahl in Mengen bis zu 0,01% für jedes Element aus unterschiedlichen Gründen hinzugefügt werden.

Was die unterschiedlichen, legierungsbildenden Elemente anbelangt, so trifft das folgende zu.

Von Kohlenstoff nimmt man an, daß er ein nicht-wünschenswertes Element im Stahl der Erfindung ist, da Kohlenstoff die Löslichkeit von Stickstoff im geschmolzenen Stahl stark

reduziert. Kohlenstoff steigert ferner die Tendenz zur Ausscheidung schädlicher Chromcarbide. Aus diesen Gründen sollte Kohlenstoff im Stahl nicht in Mengen vorliegen, die 0,08%, vorteilhafterweise 0,05%, nicht überschreiten und am geeignetsten 0,03% nicht überschreiten.

Silicium steigert die Tendenz zur Ausscheidung intermetallischer Phasen und verringert die Löslichkeit von Stickstoff im geschmolzenen Stahl stark und sollte deshalb zu maximal 1,0%, vorteilhafterweise 0,7%, und am geeignetsten maximal 0,5% vorliegen.

Chrom ist ein sehr wichtiges Element im erfindungsgemäßen Stahl sowie in allen rostfreien Stählen. Chrom steigert generell den Korrosionswiderstand. Es steigert ferner die Löslichkeit von Stickstoff im geschmolzenen Stahl stärker als andere Elemente im Stahl. Chrom liegt deshalb im Stahl in einer Menge von mindestens 19% vor.

Chrom steigert jedoch insbesondere in Kombination mit Molybdän und Silicium die Anfälligkeit der Ausscheidung intermetallischer Phasen und in Kombination mit Stickstoff, ferner die Anfälligkeit der Ausscheidung von Nitriden. Dieses kann z.B. in Verbindung mit Schweißen und Wärmebehandlung kritisch sein. Aus diesem Grund wird der Chromgehalt auf maximal 28% begrenzt, vorteilhafterweise maximal 27% und geeignet maximal 26%.

Molybdän gehört zu den wichtigsten Elementen im erfindungsgemäßen Stahl aufgrund seiner Fähigkeit, den Korrosionswiderstand stark zu erhöhen, insbesondere den Widerstand gegenüber Lochfraß und Spaltkorrosion, wobei es zur gleichen Zeit die Löslichkeit von Stickstoff im geschmolzenen erhöht. Ferner wird die Tendenz der Ausscheidung von Nitriden mit steigendem Gehalt an Molybdän verringert. Der Stahl enthält deshalb mehr als 7% Molybdän, vorteilhafterweise

mindestens 7,2% Mo. Es ist wahr, daß Probleme erwartet werden können, im Zusammenhang mit dem Heißwalzen und Kaltwalzen aufgrund solch eines hohen Gehaltes an Molybdän, jedoch ist es durch eine geeignete Auswahl und Anpassung anderer legierungsbildender Elemente im Stahl nach der Erfindung möglich, den Stahl erfolgreich warm zu walzen und kalt zu walzen, sogar mit den hohen Molybdängehalten, die typisch für diesen Stahl sind. Probleme können jedoch im Zusammenhang mit der Warmbearbeitungsfähigkeit auftreten, falls der Molybdängehalt zu hoch ist. Ferner besitzt Molybdän eine Tendenz dazu, die Anfälligkeit zur Ausscheidung intermetallischer Phasen zu steigern, z.B. in Verbindung mit dem Schweißen und der Wärmebehandlung. Aus diesen Gründen sollte der Molybdängehalt 10% nicht überschreiten, vorteilhafterweise 9% nicht überschreiten und am geeignetsten 8,5% nicht überschreiten.

Stickstoff ist ein kritisches Legierungselement im Stahl der Erfindung. Stickstoff steigert äußerst stark den Widerstand gegenüber Lochfraß und Spaltkorrosion und verbessert ferner besonders die mechanische Festigkeit des Stahls, während er zu gleichen Zeit eine gute Schlag-Biegefestigkeit und Verformbarkeit (Formungsfähigkeit) aufrechterhält. Stickstoff ist ebenfalls ein preiswertes Legierungselement, da es am Stahl dadurch hinzugefügt werden kann, daß Luft oder Stickstoffgas dem oxidierenden Gas in Verbindung mit der Verkohlung des Stahls im Konverter hinzugefügt wird.

Stickstoff ist ebenfalls ein starker Austenitstabilisator, der einige Vorteile mit sich bringt. In Verbindung mit dem Schweißen können sich einige Legierungselemente stark entmischen. Dieses betrifft besonders Molybdän, das in einer hohen Menge im erfindungsgemäßen Stahl auftritt. In den interdendritischen Bereichen können die Molybdängehalte häufig so hoch sein, daß das Risiko zur Scheidung interme-

tallischer Phasen sehr groß ist. Während unserer Forschungsarbeiten mit dem Stahl dieser Erfindung hat es sich überraschenderweise herausgestellt, daß die austenitische Stabilität so hoch ist, daß die interdendritischen Bereiche trotz der sehr hohen Molybdängehalte ihre austenitische Mikrostruktur aufrechterhalten. Die hohe austenitische Stabilität ist vorteilhaft, z.B. in Verbindung mit dem Schweißen ohne sich selbst verzehrende Elektroden, da es im Material in der Schweißung, die extrem niedrige Gehalte sekundärer Phasen enthält, dementsprechend eine höhere Duktilität und Korrosionswiderstand zur Folge hat.

Die intermetallischen Phasen, die sehr häufig bei dieser Stahlart auftreten können, sind die Laves-Phase, Sigma-Phase und Chi-Phase. Alle diese Phasen besitzen eine sehr niedrige oder überhaupt keine Löslichkeit für Stickstoff. Stickstoff kann aus diesem Grund die Ausscheidung der Laves-Phase und ebenfalls der Sigma- und Chi-Phase verzögern. Ein höherer Stickstoffgehalt steigert so die Stabilität gegenüber Ausscheidung der genannten intermetallischen Phasen. Aus den obigen Gründen liegt Stickstoff im Stahl in einer Menge von mindestens 0,4%, vorteilhafterweise von mindestens 0,45%, N vor.

Falls der Stickstoffgehalt zu hoch ist, wird jedoch die Tendenz der Ausscheidung von Nitriden gesteigert. Hohe Stickstoffgehalte beeinträchtigen darüberhinaus die Warmbearbeitungsfähigkeit. Der Stickstoffgehalt im Stahl darf deshalb nicht 0,7%, vorteilhafterweise nicht 0,6,5% und geeigneter Weise nicht 0,6% N überschreiten.

Nickel ist ein Austenit bildendes Element und wird hinzugefügt, um die austenitische Mikrostruktur des Stahls in Kombination mit anderen Austenitbildern herzustellen. Ein zunehmender Nickelgehalt wirkt ferner gegen die Ausscheidung intermetallischer Phasen. Aus diesen Gründen liegt

Nickel im Stahl in einer Menge von mindestens 17% vor, vorteilhafterweise mindestens 19%.

Nickel verringert jedoch die Löslichkeit von Stickstoff im geschmolzenen Zustand des Stahls und steigert ferner die Tendenz der Ausscheidung von Carbiden im festen Zustand. Ferner ist Nickel ein teures Legierungselement. Deshalb ist der Nickelgehalt beschränkt auf maximale 25%, vorteilhafterweise 24%, und am geeignetsten maximale 23% Ni.

Mangan wird dem Stahl hinzugefügt, um die Löslichkeit von Stickstoff im Stahl in einer Weise, die an sich bekannt ist, zu verbessern. Die Forschungsarbeit in diesem Zusammenhang mit der Entwicklung des Stahls hat ergeben, daß überraschend niedrige Mangangehalte ausreichend sind, um Stickstoffgehalte möglich zu machen, die 0,4% überschreiten.

Mangan wird deshalb dem Stahl in einer Menge von mindestens 0,5% hinzugefügt, vorteilhafterweise mindestens 0,1%, und geeignetster Weise mindestens 2,0%, um die Löslichkeit von Stickstoff im geschmolzenen Zustand des Stahls zu erhöhen. Hohe Gehalte an Mangan bewirken jedoch Probleme während der Verkohlung, da Mangan wie Chrom die Kohlenstoffaktivität verringert, so daß die Verkohlungsgeschwindigkeit verlangsamt wird. Mangan besitzt ferner einen hohen Dampfdruck und eine hohe Affinität gegenüber Sauerstoff, was zu einem beträchtlichen Verlust an Mangan während der Verkohlung führt, falls der anfängliche Mangangehalt zu hoch ist. Es ist ferner bekannt, daß Mangan Sulfide bilden kann, die den Widerstand gegenüber Lochfraß und Spaltkorrosion verringern. Die Forschungsarbeiten in Verbindung mit der Entwicklung des erfindungsgemäßen Stahls haben ferner gezeigt, daß im Austenit aufgelöstes Mangan den Korrosionswiderstand verschlechtert, sogar wenn Mangansulfide nicht vorliegen. Aus diesen Gründen wird der Mangangehalt auf max. 6 %

beschränkt, vorteilhafterweise auf maximal 5%, in geeigneter Weise auf maximal 4,5% und am meisten geeignet auf max. 4,2%. Ein optimaler Gehalt an Mangan beträgt etwa 3,5%.

Es ist bekannt, daß Kupfer in einigen austenitischen, rostfreien Stählen den Korrosionswiderstand gegenüber einigen Säuren verbessern kann, während der Widerstand gegenüber Lochfraß und Spaltkorrosion im Fall höherer Kupfermengen verschlechtert werden kann. Kupfer kann deshalb im Stahl in Mengen bis zu 2,0% auftreten, die signifikant für den Stahl sind. Ausgedehnte Forschungsarbeiten haben ergeben, daß ein Kupfergehaltsbereich existiert, der optimal ist, falls die Korrosionseigenschaften in unterschiedlichen Medien betrachtet werden. Kupfer liegt deshalb innerhalb eines Bereiches von 0,3 bis 1,0% vor, in geeigneter Weise in dem Bereich von 0,4 bis 0,8% Cu.

Cer kann wahlweise dem Stahl hinzugefügt werden, z.B. in Form des Mischmetalls, um die Heiß- oder Warmbearbeitungsfähigkeit des Stahls in einer an sich bekannten Weise zu erhöhen.

Wenn dem Stahl Mischmetall hinzugefügt wird, enthält der Stahl neben Cer andere seltene Erdmetalle. Cer bildet Ceroxidsulfide im Stahl aus, wobei die Sulfide den Korrosionswiderstand nicht im gleichen Ausmaß wie die anderen Sulfide, z.B. die Mangansulfide, verschlechtern. Cer liegt deshalb im Stahl in bedeutenden Mengen bis zu 0,2% vor, in geeigneter Weise maximal 0,1%. Falls Cer dem Stahl hinzugefügt wird, sollte der Cer-Gehalt mindestens 0,03% Ce sein.

Schwefel muß im erfindungsgemäßen Stahl bei sehr niedrigem Niveau gehalten werden. Ein niedriger Gehalt an Schwefel ist für den Korrosionswiderstand wichtig, ebenso wie für die Heißbearbeitungsmerkmale des Stahls. Der Gehalt an

Schwefel sollte deshalb maximal 0,01% betragen. Insbesondere um eine gute Heißbearbeitungsfähigkeit zu erzielen, sollte der Stahl vorteilhafterweise einen Schwefelgehalt geringer als 10 ppm ($< 0,001\%$) besitzen, unter Berücksichtigung, daß ein austenitischer rostfreier Stahl, der so hohe Gehalte an Mangan und Molybdän wie der erfindungsgemäße Stahl besitzt, sehr schwierig heiß zu bearbeiten ist.

Bevorzugte und geeignete Bereiche der Zusammensetzung für verschiedene legierungsbildende Elemente sind in Tabelle 1 aufgeführt. Rest ist Eisen und zufällige Unreinheiten in normalen Mengen.

Tabelle 1

	Bevorzugter Bereich der Zusammensetzung, Gew%	Geeigneter Bereich der Zusammensetzung, Gew%
C	max 0.05	max 0.03
Si	max 0.7	max 0.5
Mn	2 - 5	3.0 - 4.5
Cr	19 - 26	23 - 25
Ni	19 - 23	21 - 23
Mo	7.2 - 8.5	7.2 - 8
N	0.45 - 0.6	0.48 - 0.55
Cu	0.3 - 0.8	0.3 - 0.8
Ce	max 0.1	max 0.05

Die Wirkung von Chrom, Molybdän und Stickstoff auf den Widerstand gegenüber Lochfraß kann durch die folgende bekannte Gleichung für das Lochfraßwiderstandsäquivalent (PRE-Wert) beschrieben werden:

$$\text{PRE} = \% \text{ Cr} + 3.3 \times \% \text{ Mo} + 30 \times \% \text{ N} \quad (\text{Gew\%})$$

Systematische Entwicklungsarbeit hat gezeigt, daß Cr, Mo und N kombiniert werden müssen, so daß $\text{PRE} > 60$ ist, um

einen Stahl zu erhalten, der einen Spaltkorrosionswiderstand besitzt, der mit einigen der kommerziellen Legierungen auf Nickelbasis vergleichbar ist, die heutzutage existieren. Es ist deshalb ein kennzeichnendes Merkmal der Erfindung, daß der PRE-Wert des Stahls > 60 ist.

BEISPIELE

Eine Anzahl an Laborschmelzen, die jeweils ein Gewicht von 30 kg besaßen, wurden in einem HF-Vakuumofen hergestellt, nämlich die Legierungen 1 - 15 in Tabelle 2. Die Materialien wurden heiß in 10 mm-Platten gewalzt und danach kalt zu 3 mm-Lagen gewalzt. Die chemischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 2 angegeben und sind für die Legierungen 1 - 12 und 14 Kontrollanalysen von 3 mm-Lagen Einsatzanalysen für die Legierungen 13 bzw. 15. Die Legierung 16 stellt eine 60-t Produktionscharge dar, die problemlos kontinuierlichem Giessen und anschließendem Heißwalzen zu 10 mm-Platten unterworfen wurden. Legierungen 17 und 18 sind zwei handelsübliche Legierungen auf Nickelbasis. Sämtliche Gehalte beziehen sich auf Gewichtsprozent. Neben den in der Tabelle angegebenen Elementen besitzen die Stähle ebenfalls Unreinheiten und Hilfselemente in Mengen, die für rostfreie austenitische Stähle bzw. für Legierungen auf Nickelbasis normal sind. Der Gehalt an Phosphor betrug $< 0,02\%$ und der Gehalt an Schwefel war maximal $0,010\%$. In der Legierung 16 betrug der Schwefelgehalt < 10 ppm ($< 0.001\%$).

Tabelle 2 -

Chemische Zusammensetzung, Gew%

Legierung	Schmelze	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Ce	PbE
1	V79	0.030	0.31	3.8	21.9	20.1	6.15	0.02	0.47	0.000	56.3
2	V121	0.022	0.37	3.9	22.1	20.2	6.31	0.13	0.51	0.014	58.2
3	V126	0.020	0.44	4.1	21.9	19.9	7.30	0.12	0.51	0.033	61.4
4	V132	0.022	0.50	3.9	22.2	20.1	8.28	0.13	0.51	0.030	64.5
5	V134	0.025	0.54	3.7	22.4	20.2	9.35	0.13	0.59	0.004	71.1
6	V125	0.022	0.44	3.1	23.0	21.0	7.26	0.12	0.54	0.019	63.4
7	V124	0.021	0.43	2.2	24.0	21.9	7.23	0.12	0.53	0.022	64.0
8	V127	0.019	0.45	4.2	21.9	20.0	7.23	0.49	0.52	0.027	61.5
9	V128	0.018	0.44	4.2	21.9	20.0	7.23	0.96	0.52	0.025	61.3
10	V129	0.017	0.44	4.1	21.8	20.0	7.21	1.46	0.56	0.012	62.3
11	V80	0.031	0.32	8.0	21.5	20.0	7.25	0.02	0.63	0.009	64.3
12	V119	0.022	0.35	7.8	21.6	20.0	7.19	0.13	0.58	0.007	61.2
13	V152	0.020	0.48	2.5	21.2	20.2	7.44	0.12	0.44	0.035	58.9
14	V150	0.017	0.46	6.0	21.4	20.4	7.47	0.13	0.56	0.076	62.9
15	V151	0.017	0.42	12.0	21.5	20.0	7.42	0.12	0.60	0.006	63.9
16	37 6985 ¹⁾	0.016	0.28	2.0	24.3	22.0	7.27	0.43	0.46	0.004	62.2
17	NX0 649AG	0.010	0.26	0.06	21.5	62.4	8.65	-	-	-	-
18	HT-2760-B	0.003	0.03	0.44	15.81	56.5	15.43	-	-	-	-

1) <10 ppm (< 0.001%) S

MECHANISCHE VERSUCHE

Zugfestigkeitstests, Schlag-Biegefestigkeits-Tests, Härtemessungen, wurden bei Raumtemperatur an einem 3 mm-Blatt von zwei erfindungsgemäßen Stählen durchgeführt, nämlich am Stahl Nr. 6 und 16 in Tabelle 2, im erwärmten und abgeschreckten Zustand. Die Durchschnittswerte dieser beiden Zugfestigkeitsversuche/Stahl, fünf Schlag-Biegefestigkeits-Versuche/Stahl und drei Härteversuche/Stahl werden in der Tabelle 3 unten gezeigt. Die folgenden Standardsymbole wurden verwendet; $R_p 0.2$: 0.2 Dehngrenze, R_m : Grenzzugfestigkeit, A_5 : Längung beim Zugfestigkeitstest, KV: Schlag-Biegefestigkeit unter Verwendung eines V-Musters, und HV20: Vickers-Härte, 20 kg.

Tabelle 3

Legierung Nr.	$R_p 0.2$ (MPa)	R_m (MPa)	A_5 (%)	KV (J/cm ²)	HV20
6	479	861	57	174	226
16	467	838	58	240	215

Aus dem oben angegebenen Wert kann festgestellt werden, daß der Stahl Nr. 6 der Erfindung im Vergleich zu üblichen austenitischen, rostfreien Stählen eine hohe Zugfestigkeit und eine gute Zähigkeit in Bezug zu seiner Festigkeit aufweist.

STRUKTURSTABILITÄT

Die Strukturstabilität von hochlegierten, austenitischen Stählen ist normalerweise ein Maß der Fähigkeit des Stahls, seine austenitische Struktur aufrechtzuerhalten, wenn er einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 700 bis 1100°C unterworfen wird. Dieses Merkmal ist für Schweißbarkeit des Stahls und für die Möglichkeit der Wärmebehandlung des Stahls in großen Dimensionen entscheiden. Je höher die

Tendenz des Ausscheidens sekundärer Phasen ist, desto schlechter ist die Schweißbarkeit sowie die Möglichkeit der Wärmebehandlung großer (dicker) Güter.

Extensive Wärmebehandlungstests (isothermische Behandlungen) haben ergeben, daß erfindungsgemäße Stähle eine Strukturstabilität besitzen, die dem Niveau der kommerziellen Stahlqualität Avesta 254 SMO^R entsprechen, trotz eines deutlich höheren Anteils an Legierungselementen. Dieses kann durch die Tatsache erklärt werden, daß der höhere Gehalt an Stickstoff die Bildung intermetallischer Phasen unterdrückt, wobei gleichzeitig die Bildung von Chromnitriden moderat ist.

KORROSIONSTESTS

Diese Tests wurden an einem Material durchgeführt, das von kaltgewalzten 3 mm-Lagen im abgeschreckten, vergüteten Zustand und an kommerziellen Legierungen 17 bzw. 18 auf Nickelbasis durchgeführt wurden.

Der Widerstand gegenüber Spaltkorrosion und Lochfraß wurde in einer 6%igen FeCl₃-Lösung nach ASTM G-48 bewertet. Ein Spaltbildner der Vielfachspaltart wurde beim Spaltkorrosionstest eingesetzt. In beiden Versuchen wurde die kritische Temperatur als die Temperatur erkannt, bei der Korrosion an der Testoberfläche festgestellt werden konnte, nachdem der FeCl₃-Lösung für 24 Stunden ausgesetzt war. Die kritische Temperatur wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$ gemessen. Eine hohe, kritische Temperatur ist immer vorteilhaft, was bedeutet, daß, je höher die kritische Temperatur ist, desto besser ist der Korrosionswiderstand. Als Bezugsmaterialien wurden die kommerziell erhältlichen Materialien der Legierungen 17 und 18 auf Nickelbasis in Tabelle 2 wegen dieser Versuche verwendet.

Der Widerstand gegenüber genereller Korrosion in Säuren wurde bewertet durch Aufzeichnen der anodischen Polarisationsskurven, wobei aus diesen Kurven die Passivierungsstromdichte errechnet wurde. Eine niedrige Passivierungsstromdichte bedeutet, daß die Legierung leichter in der in Frage stehenden Säure passiviert werden kann als eine Legierung, die eine höhere Passivierungsstromdichte besitzt. Eine niedrige Passivierungsstromdichte ist immer vorteilhaft, da die Geschwindigkeit der Korrosion eine passivierten Stahls viel geringer ist als die Korrosionsgeschwindigkeit eines Stahls, der nicht passiviert werden konnte. Die drei Säuren, die bei den Versuchen verwendet wurden, waren 20%ige H_2SO_4 bei 75°C, 70%ige H_2SO_4 bei 50°C und Phosphorsäure bei 50°C.

Die Phosphorsäure besaß folgende Zusammensetzung:

Tabelle 4

P_2O_5	54 %	Al_2O_3	0.6 %
H_2SO_4	4.0 %	MgO	0.7 %
HCl	1234 ppm	CaO	0.2 %
HF	1.1 %	SiO_2	0.1 %

Die folgenden Tabellen zeigen, wie verschieden der Einfluß wichtiger Legierungselemente auf den Korrosionswiderstand dieser Legierungen ist, die in Tabelle 2 gezeigt werden. Was den Lochfraß und die Spaltkorrosion anbelangt, ist es bekannt, daß der Widerstand gegenüber diesen Korrosionsarten in der gleichen Weise durch ein Legierungselement beeinflusst werden kann. Deshalb spielt es überhaupt keine Rolle, welcher dieser Korrosionsarten studiert wird, wenn die Wirkung der legierungsbildenden Elemente gezeigt wird.

Es ist gut bekannt, daß Chrom und Molybdän für den Korrosionswiderstand in den meisten Säuren günstig sind, und daß

Mangan sehr wenig Wirkung besitzt. Es ist ebenfalls bekannt, daß Chrom und insbesondere Molybdän, einen günstigen Effekt auf den Widerstand gegenüber Lochfraß und Spaltkorrosion besitzt, jedoch Legierungen, die sehr hohe Gehalte an Chrom und Molybdän besitzen, Ausscheidungen in Form von Phasen enthalten können, die reich an Chrom und Molybdän sind, und daß diese Phasen einen ungünstigen Einfluß auf den Widerstand gegenüber Spaltkorrosion und Lochfraß besitzen. Es ist ferner bekannt, daß Mangan durch die Bildung der Mangansulfide einen ungünstigen Effekt auf den Widerstand gegenüber Spaltkorrosion und Lochfraß besitzen. Aus diesen Gründen ist die Wirkung von Chrom, Molybdän und Mangan lediglich studiert worden, was die Spaltkorrosion und den Lochfraß anbelangt.

Es ist ebenfalls bekannt, daß der Widerstand gegenüber Spaltkorrosion und Lochfraß im Fall hoher Kupfergehalte in den austenitischen Stählen verschlechtert werden kann, jedoch kann der Kupfergehalt ebenfalls wichtig für den Widerstand gegenüber genereller Korrosion sein. Deshalb ist ebenfalls der letztere Faktor studiert worden, was die Wichtigkeit des Kupfergehalts anbelangt.

Die Wirkung von Molybdän auf den Lochfraßwiderstand der Legierungen wird in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5 - Der Einfluß des Molybdängehaltes auf die kritische Lochfraß-Temperatur

Legierung Nr.	Mo %	Kritische Temperatur °C
2	6.31	80
3	7.30	oberhalb des Siedepunktes
4	8.28	oberhalb des Siedepunktes
5	9.35	Siedepunkt
17	8.65	97.5
18	15.43	oberhalb des Siedepunktes

Der Stahl Nr. 3 und Nr. 4, der 7.30 bzw. 8.28% Molybdän enthält, besitzt die höchsten kritischen Temperaturen. Diese Stähle, die eine Zusammensetzung nach der Erfindung besitzen, besitzen eine höhere kritische Temperatur als die der Nickelbasis-Legierung Nr. 17 und den gleichen Widerstand wie die Nickel-Legierung Nr. 18 sogar am Siedepunkt.

Die Wirkung von Chrom auf den Spaltkorrosionswiderstand wird in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6 - Der Einfluß des Gehaltes an Chrom auf die kritische Spaltkorrosionstemperatur

Legierung Nr.	Cr	Kritische Temperatur °C
3	21.9	62.5
6	23.0	65
7	24.0	65
17	21.5	17.5
18	15.81	37.5

Wie aus einem Vergleich zwischen den Legierungen Nr. 3 und Nr. 6 in Tabelle 6 deutlich wird, besitzt der zunehmende Chromgehalt einen günstigen Effekt auf den Korrosionswiderstand, jedoch ist die gesamte Wirkung schon bei einem Gehalt von 23% Chrom in der Legierung erreicht worden. Jegliche weitere Verbesserung wird deshalb nicht erzielt, indem der Stahl mit einer weiteren Menge an Chrom legiert wird, Legierung Nr. 7. Die Legierungen Nr. 17 und 18 auf Nickelbasis besitzen bedeutend geringere kritische Temperaturen als die erfindungsgemäßen Legierungen.

Die Wirkung des Gehaltes von Mangan auf den Widerstand gegenüber Spaltkorrosion wird in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7 - Der Einfluß des Gehaltes von Mangan auf die kritische Spaltkorrosionstemperatur

Legierung Nr.	Mn	Kritische Temperatur °C
16	2.0	60
3	4.1	62.5
12	7.8	45

Der Stahl Nr. 12, der einen hohen Gehalt an Mangan besitzt, besitzt eine bedeutend geringere kritische Temperatur als der Stahl Nr. 3. Der letztere Stahl besitzt einen Mangangehalt nach der Erfindung, hat jedoch, was die anderen Elemente anbelangt, im wesentlichen die gleiche Legierungszusammensetzung und hat im wesentlichen den gleichen PRE-Wert wie der Stahl Nr. 12.

Die Wirkung des Kupfergehaltes auf den Widerstand gegenüber Lochfraß wird in Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8 - Der Einfluß des Kupfergehaltes auf die kritische Lochfraßtemperatur

Legierung Nr.	Cu	Kritische Temperatur °C
3	0.12	oberhalb des Siedepunktes
8	0.49	oberhalb des Siedepunktes
9	0.96	Siedepunkt
10	1.46	97.5

Stähle, die einen höheren Kupfergehalt als 0.49 besitzen, besitzen so eine niedrigere, kritische Temperatur als Stähle mit niedrigeren Gehalten. Die Verschlechterung des Korrosionswiderstandes ist besonders groß im Gehaltbereich zwischen 0.96 und 1.46% Cu.

Die Wirkung von Kupfer auf den Widerstand gegenüber genereller Korrosion in Säuren wird in Tabelle 9 gezeigt, wo der

Durchschnittswert und die Abweichung der beiden Messungen gezeigt werden.

Tabelle 9 - Der Einfluß des Kupfergehaltes nach Passivierungsstromdichten in unterschiedlichen Säuren

Legierung Nr.	Cu %	Passivierungsstrom- dichte			$\mu\text{A}/\text{cm}^2$ H_3PO_4
		H_2SO_4	20% H_2SO_4	70% H_2SO_4	
3	0.12	114 \pm 35		135 \pm 5	80 \pm 4
8	0.49	122 \pm 8		75 \pm 8	97 \pm 23
9	0.96	112 \pm 7		65 \pm 2	104 \pm 5
10	1.46	120 \pm 3		63 \pm 2	104 \pm 10

Kupfer besitzt keine bedeutende Wirkung gegenüber den Passivierungsmerkmalen in 20%iger H_2SO_4 , hat jedoch einen günstigen Effekt in 70%iger H_2SO_4 . Im letzteren Fall, wird jedoch der Hauptteil der Verbesserung schon erreicht bei 0.49 % Cu. In Phosphorsäure ist die Wirkung von Kupfer unvorteilhaft.

Die erfindungsgemäße Legierung besitzt deshalb optimale Korrosionsmerkmale bei einem Kupfergehalt von etwa 0.5% da:

- der Widerstand gegenüber Spaltkorrosion und Lochfraß nicht verschlechtert wird im Vergleich zum Widerstand bei niedrigeren Kupfergehalten;
- der Widerstand gegenüber 70%iger H_2SO_4 ist bedeutend verbessert worden im Vergleich zum Widerstand bei niedrigeren Kupfergehalten; und
- der Widerstand gegenüber Phosphorsäure ist nicht verschlechtert worden, etwa wie bei höheren Kupfergehalten.

ANSPRÜCHE

1. Austenitischer, rostfreier Stahl, der eine hohe Zugfestigkeit, eine hohe Schlagbiegefestigkeit, eine gute Schweißbarkeit und einen hohen Korrosionswiderstand aufweist, insbesondere einen hohen Widerstand gegenüber Lochfraß und Spaltkorrosion, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl in Gewichts-% umfaßt:

max 0.08 C

max 1.0 Si

mehr als 0.5, jedoch weniger als 6 Mn

mehr als 19, jedoch nicht mehr als 28 Cr

mehr als 17, jedoch nicht mehr als 25 Ni

mehr als 7, jedoch nicht mehr als 10 Mo

0.4 - 0.7 N

von Spuren bis zu 2 Cu

0 - 0.2 Ce,

wahlweise bis zu 0.005% B,

von jedem wahlweise bis zu 0.01 Ca, Mg, Al,

wobei das Gesamte von % Cr + 3.3 x % Mo + 30 x % N > 60

beträgt, und der Rest Eisen und zufällige Unreinheiten in normalen Mengen sind.

2. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er maximal 0.05 C enthält.

3. Stahl nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß er maximal 0.03 C enthält.

4. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 1.0 - 5.0 Mn enthält.
5. Stahl nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er 2.0 - 4.5 Mn enthält.
6. Stahl nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß er 3.0 - 4.2 Mn enthält.
7. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er maximal 27 Cr enthält.
8. Stahl nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß er 26 Cr enthält.
9. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 7.2 - 9 Mo enthält.
10. Stahl nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß er maximal 8.5 Mo enthält.
11. Stahl nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß er maximal 8.0 Mo enthält.
12. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 0.45 - 0.65 N enthält.
13. Stahl nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß er maximal 0.6 N enthält.
14. Stahl nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß er 0.48 - 0.55 N enthält.
15. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 19 - 24 Ni enthält.

16. Stahl nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß er maximal 23 Ni enthält.

17. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er 0.3 bis 1.0 Cu enthält.

18. Stahl nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß er 0.4 bis 0.8 Cu enthält.

19. Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er maximal 0.7 Si enthält.

20. Stahl nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß er maximal 0.5 Si enthält.

21. Stahl nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er 0.005 - 0.1 % Ce enthält.

22. Stahl nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß er die folgende Zusammensetzung in Gew% besitzt:

max 0.03 C

max 0.5 Si

2.0 - 4.5 Mn

19 - 26 Cr

19 - 23 Ni

7.2 - 8.5 Mo

0.45 - 0.6 N

0.3 - 0.8 Cu

max 0.1 Ce

Resteisen und zufällige Unreinheiten in normalen Mengen.

23. Stahl nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß er die folgende Zusammensetzung in Gew% besitzt:

max 0.03 C

max 0.5 Si

3.0 - 4.2 Mn

23 - 25 Cr

21 - 23 Ni

7.2 - 8 Mo

0.48 - 0.55 N

0.3 - 0.8 Cu

max 0.05 Ce

Resteisen und zufällige Unreinheiten in normalen Mengen.